

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 D03D 15/12	A1	(11) 国際公開番号 WO00/49213
		(43) 国際公開日 2000年8月24日(24.08.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP00/00875		(74) 代理人 石田 敬, 外(ISSHIDA, Takashi et al.) 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)
(22) 国際出願日 2000年2月16日(16.02.00)		
(30) 優先権データ 特願平11/40518 1999年2月18日(18.02.99) JP 60/128,054 1999年4月7日(07.04.99) US 特願平11/161756 1999年6月9日(09.06.99) JP 60/141,244 1999年6月30日(30.06.99) US		(81) 指定国 CA, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)(JP/JP) 〒105-8518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 村上 繁(MURAKAMI, Shigeru)(JP/JP) 南波洋一(NAMBA, Yoichi)(JP/JP) 増子 努(MASUKO, Tutomu)(JP/JP) 〒399-6461 長野県大町市大字大町6850 昭和電工株式会社 大町工場内 Nagano, (JP)		

(54)Title: CARBON FIBER WOVEN FABRIC AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54)発明の名称 炭素繊維織布およびその製法

(57) Abstract

A carbon fiber woven fabric which is prepared by baking a cellulosic fabric in a non-oxidizing atmosphere, optionally after impregnating it with a solution of phosphoric acid or a derivative thereof and has a thickness of 0.05 to 0.4 mm, an edgewise volume resistivity less than 0.2 \$(g)Vcm and a gas permeability of 1500 cc/cm²/hr/mmAq or more, and is useful as a carbon sheet employed for gas diffusion in a fuel cell. A carbon fiber woven fabric which also exhibits water repellency and thus is suitable for a porous carbon sheet is prepared by blending a resin powder with the above carbon fiber woven fabric, which is prepared by baking a cellulosic fabric in a non-oxidizing atmosphere after or without impregnating with a solution of phosphoric acid or a derivative thereof, and heating the resultant mixture.

セルロース質の織布に、必要に応じてリン酸またはリン酸化合物溶液を浸み込ませたものを、非酸化性雰囲気下にて焼成し、炭素繊維織布を得る。また、前記炭素繊維織布またはリン酸、リン酸化合物溶液処理をしないセルロース質の織布から非酸化性雰囲気下にて焼成し得た炭素繊維織布に、樹脂粉末を充填し加熱することにより、撥水性をも兼ね備えた多孔質カーボンシートに好適の炭素繊維織布が得られる。この炭素繊維織布は0.05~0.4mmの厚さ、0.2Ωcm未満の沿層方向の体積固有抵抗、1500cc/cm²/hr/mmAq以上のガス透過量を有し、燃料電池のガス拡散用カーボンシートとして有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AG アンティグア・バーブーダ	DZ アルジェリア	LC セントルシア	SD スーダン
AL アルベニア	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AT オーストリア	FI フィンランド	LR リベリア	SI スロヴェニア
AU オーストラリア	FR フランス	LS レント	SK スロヴァキア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BB バルバドス	GD グレナダ	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BE ベルギー	GE グルジア	MA モロッコ	TD チャード
BF ブルガリア・ファソ	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴー
BG ブルガリア	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ベナン	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BR ブラジル	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BY ベラルーシ	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダッド・トバゴ
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TZ タンザニア
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	UA ウクライナ
CG コンゴー	ID インドネシア	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	US 米国
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM カメルーン	IN インド	MZ モザンビーク	VN ベトナム
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	YU ユーロースラヴィア
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明細書

炭素繊維織布およびその製法

関連出願との関係

本出願は1999年4月7日に出願された米国仮出願第60/128054号および1999年6月30日に出願された米国仮出願第60/141244号の優先権の利益を主張するものである。

技術分野

本発明はセルロース質の織布を焼成して製造した炭素繊維織布およびその製法に係り、この炭素繊維織布は、耐薬品性、電気伝導性、熱伝導性、ガス透過性、ハンドリング性等に優れ、かつ面内のガス透過性が均一である肉薄の多孔質カーボンシートであるので、特に固体高分子型燃料電池のガス拡散用多孔質カーボンシート、触媒用シート等に有用である。

背景技術

近年の自動車等内燃機関の排ガスによる環境汚染問題から、電気自動車（EV）や燃料電池等が開発されているが、走行距離の問題、トータルエネルギー効率の問題、充電設備等のインフラの問題等から燃料電池の開発が必須となっており、より高性能、小型軽量の燃料電池が求められている。

燃料電池には、使用する電解液の種類により、アルカリ型、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体電解質型、固体高分子型等、種々のタイプの燃料電池が開発されているが、低温で可動でき、取扱い易く、かつ出力密度の高い固体高分子型燃料電池が動力源として注目を集

めている。

固体高分子型燃料電池は、適度な水分を保持するイオン交換膜とともに、それらの電池反応時に発生する水、ガスを通過処理するための導電性の多孔質拡散シートが重要である。この拡散シートは、通常多孔質なカーボンの薄板が用いられる。（以下多孔質カーボンシートと呼ぶ。）

該固体高分子型燃料電池に用いられるこれらガス拡散用多孔質カーボンシートに要求される特性としては、肉薄であること；ガス透過性が良く、かつシート面内のガス透過性が均一であること；開気孔からなる多孔質シートであること；熱および電気伝導性に優れしており、かつ厚さ方向の体積固有抵抗が低いこと；更には、電極セルに組み込むために適度の強度を持ちハンドリング性にすぐれていること等が求められている。

今までに、燃料電池用ガス拡散多孔質カーボンシートとして、特開平3-285873号、特開平5-254957号等にて炭素繊維にバインダーとして熱硬化性樹脂を含浸し、焼成、炭化して製造したカーボンシートにおいて、シート面の垂直方向に多数の微細孔を持つ燃料電池用多孔質電極板、空気透過率、熱伝導率、圧縮強度等を改善した燃料電池用多孔質カーボンシートが開示されている。

また、例えば特公平2-58369号、特公平2-23505号、特公平7-115970号に示されるように有機繊維、セルロースをもとに、抄紙法による製造が最も安価に該カーボンシートを得る製造法である旨が開示され一部でもテストされてきた。

しかしこれらは、熱硬化性樹脂の含浸、高温炭化焼成処理が必要であるため、量産性に欠け、コストが高いという問題があった。

特に、近年の開発の進展に伴い、これらに用いられる固体高分子型燃料電池の更なる、安価、高性能化が求められ、同時にガス拡散

多孔質カーボンシートも、より安価、かつ高性能化が必須となってい。また小型化、軽小化を進めるため、0.数mm以下の従来より薄いものが求められている。

上記に示されているような抄紙法による多孔質カーボンシートに関しては、以下のような根本的な問題を抱えている。

1) 有機纖維を抄紙してシートにするため、抄紙工程で纖維が寝てしまう。つまり纖維方向が沿層方向に並んでしまうため、貫層方向の熱、および電気伝導性が劣る。このため、導電性のカーボン粉末を抄紙時に配合し、電気伝導度を上げてやる必要があり、この結果、機械的強度やガス透過性を低減させる等の不具合があった。

2) 抄紙したシートを樹脂液に浸す工程を経るため、少なからず多孔質カーボンシート中に、有効に作用しない閉気孔を内在させてしまう。このため、ガス透過性が向上しない。

3) 肉薄の製品を作ろうとすると、もととなる抄紙シートを薄くせねばならず、抄紙法としては製造が難しくなる。これは、抄紙シートの面内均一性を保つのが非常に困難になり、この結果として面内のガス透過性の不均一を生じることとなる。

4) 抄紙シートを樹脂に浸し、熱処理した多孔質カーボンシートは、弾性が少なく硬く脆いため、電池の組み立て作業時のハンドリング性が良くない。

これらの要求に応えるためには、従来の抄紙法では問題があることから新たな製法改良が求められていた。

また、燃料電池はその特性から、運転時に大量の水が発生する。この水が電池反応部に溢れると、フラッディングと称する酸素等の反応ガスの供給経路が絶たれた状態となり、電池反応が進行しないで、急激な電池出力の低下となる。このため、多孔質カーボンシートは、ある程度の撥水性を具備したものが求められている。

従来、炭素繊維を織布に織る方法が考えられているが、この方法では、炭素繊維が高価であり、かつ織るための工程がかかること、また織った織布は、繊維が寝た状態となり、先に述べた貫層方向の特性が良くない。

発明の開示

本発明者らは、鋭意検討の結果、セルロース質繊維の織布を原料として使用することを考え、焼成炭化し炭素繊維織布として使用することを試みた。この結果、安価に、かつ比較的ガス透過性の良い炭素繊維織布が得られることが解った。

こうして、本発明は下記を提供するものである。

(1) セルロース質の織布を焼成して得られ、かつ $0.05\sim0.4\text{mm}$ の範囲内の厚さ、 $0.2\Omega\text{cm}$ 未満の沿層方向の体積固有抵抗、 $1500\text{cc}/\text{cm}^2/\text{hr}/\text{mmAq}$ 以上のガス透過量を有することを特徴とする炭素繊維織布。

(2) 圧縮強度が $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上である(1)記載の炭素繊維織布。

(3) $4\text{ kgf}/\text{cm}^2$ の荷重下で銅板で挟んで銅板間で測定された織布の厚さ方向の電気抵抗が $50\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下である(1)(2)記載の炭素繊維織布。

(4) 炭素繊維織布の明細書中に定義した配向度が $4/9$ 以上の配向成分を含む(1)～(3)記載の炭素繊維織布。

(5) 炭素繊維織布の明細書に定義した配向度の平均が $1/3$ 以上である(1)～(4)記載の炭素繊維織布。

(6) 平織りである(1)～(5)記載の炭素繊維織布。

(7) 撥水性を有する(1)～(6)記載の炭素繊維織布。

(8) (1)～(7)記載の炭素繊維織布からなる固体高分子型

燃料電池用ガス拡散多孔質カーボンシート。

(9) セルロース質の織布を非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする炭素纖維織布を製造する方法。

(10) 前記セルロース質織布にリン酸又はリン酸化合物溶液が浸み込まれられている(9)記載の炭素纖維織布の製造方法。

(11) 焼成温度が900～3000°Cの範囲内である(9)(10)記載の炭素纖維織布の製造方法。

(12) 焼成後の炭素纖維織布に撥水性樹脂を塗布することを含む

(9)～(11)記載の炭素纖維織布の製造方法。

図面の簡単な説明

図1A～1Cは平織りの織布を示し、図1Aは平面図、図1B、1CはX、Y方向の縦横断面図であり、図1C中には本発明における配向度合の定義を示す。

図2は本発明の多孔質カーボンシートを使用する固体高分子型燃料電池の基本構成を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は多孔質カーボンシートを製造するに当って、セルロース質纖維の織布を出発材料として焼成することを特徴とするものである。

本発明では、炭素纖維シートを織布とすることにより薄くしても十分な強度を有し、かつ面内の均一性も優れることができる。

また、炭素纖維を使用してそれを織製して織布とするのではなく、炭化焼成前の出発纖維に織布を用いることにより、出発纖維の糸自体が柔らかく自由な方向性を持っているため、剛直な炭素纖維を織ったものと比較し、纖維が沿層方向に揃っておらず、はるかに貫

層方向の配合度合いが大きく、厚さ方向の電気伝導性、熱伝導性、圧縮強度に優れている。

また、本発明による炭素繊維織布は、前記抄紙法のように樹脂液に浸す工程が無いため、気孔を閉塞することなく、高い開気孔率を有する。更には原料であるセルロース質の織布は、溶融せず固相炭化するため、焼成炭化前のグリーン織布の有している繊維形態がそのまま製品である炭素繊維織布へ反映されるため、繊維の分断がなく強度にすぐれ、ハンドリング性がよい。

さらに、特公平2-58369号では、リン酸塩金属含浸処理により強度が向上する記述があるが、そこに開示されている製法のような抄紙法による抄紙では、炭素繊維が短く連続していない、あるいは繊維が寝てしまう等の理由から、多孔質カーボンシートの強度向上にあまり反映されないが、本発明による炭素繊維織布のように糸が連続している、また厚さ方向の配向成分が多いものについては、リン酸あるいはリン酸化合物の強度への向上効果は大きいものと考えられる。

さらに、本発明の炭素繊維織布に樹脂粉末を充填後、樹脂溶融温度で加熱処理することにより、樹脂補強による強度向上及び撥水性を発現させることができる。抄紙法、あるいは炭素繊維を織った織布の場合は、繊維が寝ているため、樹脂粉末をシート内部に均一に充填するのは難しい。また、焼成炭化後の本樹脂含浸による通気性への影響は、抄紙法のように焼成前から樹脂を浸透させる場合と比べ、樹脂との濡れ性の違いにより、樹脂の織布への浸透性が異なり、若干の影響はあるが大きく特性を損なうことはない。

本発明の出発原料となるセルロース質繊維からなる織布は、綿、麻等の天然セルロース繊維の布でも、ビスコース人絹、アセテート人絹等の人造セルロース繊維の布でも構わない。

原料の織布の織り方は、平織り、綾織り、縞子織り等各種考えられ、織り方に制限されることは無いが、面内の均一性、強度等の点から、平織りが好ましい。

例えば、平織りの綿布は、非常に安価に容易に入手できるとともに、取扱いが非常に楽である。本発明の原料は、既に織られた布を使用するのであって、大きな面積のものを使用対象に応じ、事前に切り取り本発明の製法の原料に供することもできるし、大きな面積で製造した炭素纖維織布を必要な大きさに切出すことも可能である。

従来の炭素纖維織布のように炭素纖維を織る工程が無いことから工程も非常に容易である。

本発明では、セルロース質纖維の紡績糸あるいは撚り糸を用いた、また一定太さ以下纖維を用いた糸を特に平織りした綿布は、燃料電池用に高い特性の炭素纖維織布用原料として使用可能であることを見出したものである。

本発明の炭素纖維織布は、焼成前出発原料としてセルロース質織布を用いることにより、出発纖維の糸自体が柔らかい性質を有するため、セルロース質纖維織布及び、結果として炭素纖維織布における貫層方向（織布の面方向に垂直な方向）の配向度を大きくできる特徴を有する。

本発明において、炭素纖維の織布厚さ方向の配向度を、以下のように定義する。

図1A-1Cは平織り布を出発原料とした炭素纖維織布の縦断面模式図である。本発明における炭素纖維織布は、セルロース質纖維の形状がほとんどそのまま残っている。このため断面として見ても、セルロース質纖維とほぼ同様の断面形状を示している。纖維は等間隔に並んだ横糸をぬって縦糸が織られていくが、その時の1本の

横糸から次の横糸までの縦糸の中心の最下点 A と最上点 B とを結んだ直線 L の水平成分を p とし、垂直成分を q とする。p は横糸の間隔と同じになる。また、纖維にくびれ、つぶれ等の変形が無く図 1 A - 1 C のような織り方であれば、q は概略、布厚さ w から縦糸太さ d を引いた値と考えられる。

このとき、 $q / (p + q)$ を配向度と定義する。この定義によれば、完全に水平になっている場合は、0 であり、完全に垂直であれば 1 となるが、現実には連続纖維によるものでは、その中間値をとる。

この配向成分は、断面及び糸の太さを光学顕微鏡、SEM 等により観察することにより測定することができる。

平織りのような完全に全体が均一な織り方をしているものは、一箇所を見ればそれで全体の平均的な配向度がわかる。

本発明の炭素纖維織布は、出発原料としてセルロース質織布を用いたことを反映して、織布のある箇所の上記の配向度が 1 / 3 以上、さらには 4 / 9 以上の高い値を有することが可能である。このように炭素纖維織布が高い配向度を持つ成分（配向成分という。）を織布の全体又は一部に含むことにより、織布全体の貫層方向の電気伝導度及び熱伝導度を向上させることが可能になる。このように高い配向度の配向成分が多いほど、好ましい。

織布が平織りの場合は、各配向成分の配向度はほぼそのまま炭素纖維織布全体の平均配向度であるが、平織り以外の斜文織り、朱子織などの特殊な織物組織では特定の配向成分の配向度はそのまま織布全体の平均配向度にはならない。本発明の炭素纖維織布は平均配向度においても、従来の炭素纖維を用いて後から機械的に織った炭素纖維や、分断された炭素纖維をプレスしたものと比べて、高い値を示すことが可能である。平均配向度の上限値は縦横同じ太さの糸

を用いて繊維にくびれ、つぶれ等の変形が無い場合には、理論的に $1/2$ であるが、縦横糸の太さを変えれば $1/2$ 以上の値も可能である。このように高い平均配向度を持つことにより、本発明の炭素繊維織布は貫層方向の高い電気伝導度、高い熱伝導度を有することができる。

また、本発明では、出発材料としてのセルロース質織布の糸が、焼成後の太さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるような繊維で構成されないことが好ましい。糸を構成する繊維の太さがこのように小さいことにより、面内のガス透過に寄与する開孔数が多くなり、より高性能のガス拡散シートを得ることができる。しかし、繊維が細くなりすぎると、ガス透過性は開孔径の指數倍に影響されるためガス透過性が低くなる等の不具合が生じる。

本発明によれば、このようなセルロース質織布を出発原料として、非酸化性雰囲気中で焼成することにより、厚さ $0.05\sim0.4\text{mm}$ 、圧縮強度 70kgf/cm^2 以上、ガス透過量 $1500\text{cc/cm}^2/\text{hr/mmAq}$ 以上の特性を有する炭素繊維織布を製造することができる。

本発明の炭素繊維織布の厚さは $0.05\sim0.4\text{mm}$ の範囲内である。厚さが 0.05mm 未満では固体高分子型燃料電池に用いられるガス拡散用カーボンシートに要求される強度が不足し、また 0.4mm を越えると固体高分子型燃料電池のセルスタックの厚みが増し、実用化に適さない。

所要の厚さの炭素繊維織布を得るために原料の織布の厚さは、通常 $0.1\sim0.2\text{mm}$ 厚めにしておく必要がある。この原料厚さの選定は、同一条件で事前に試験して確認しておくことが必要である。原料の織布の厚さ（糸太さ）を選定することにより、本発明では $0.05\sim0.4\text{mm}$ の厚さの、炭素繊維織布が得られる。

本発明の炭素繊維織布の圧縮強度は 70kgf/cm^2 以上である。こ

ここで圧縮強度は、サンプルを50枚積層し、 $0.5\text{mm}/\text{min}$ の荷重速度で圧縮し、最大耐荷重を測定し、その値を面積で割り、面積当たりの最大耐荷重として計算した値である。圧縮強度が $70\text{kgf}/\text{cm}^2$ 未満ではセルスタックを組立てる際の締め付けでシートが破壊する。

本発明の炭素纖維織布のガス透過量は $1500\text{cc}/\text{cm}^2/\text{hr}/\text{mmAq}$ 以上である。ガス透過量は、 $3000\text{mL}/\text{min}$ の空気を 50cm^2 の炭素纖維織布に透過させたときの1時間(hr)当たりの透過したガスの体積(cc)と差圧P(水圧mmAq)から下記式にもとづいて計算した値である。

$$\text{ガス透過量} = 3000\text{mL}/\text{min} \times 60\text{min}/50\text{cm}^2 / P \text{ mmAq}$$

ガス透過量が $1500\text{cc}/\text{cm}^2/\text{hr}/\text{mmAq}$ 未満では燃料電池の発電特性が低下する。好ましいガス透過量は $3000\text{cc}/\text{cm}^2/\text{hr}/\text{mmAq}$ 以上である。

さらに、本発明の炭素纖維織布は、面方向の固有体積抵抗が $0.2\Omega\text{cm}$ 未満、さらには $0.13\Omega\text{cm}$ 以下であることが可能である。

また、本発明の炭素纖維織布は、銅板で挟んで $4\text{ kgf}/\text{cm}^2$ の荷重で押し付けた状態で銅板間で測定した貫層方向の電気抵抗が $50\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下、さらには $40\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下であることが可能である。この貫層方向の抵抗は、上記の測定方法から明らかのように、銅板との接触抵抗を含むものであるが、本発明の炭素纖維織布は貫層方向の前記配向度が高いことを特徴とし、それゆえにこの貫層方向の電気抵抗が低い特徴を有する。

本発明の炭素纖維織布は、焼成前にセルロース質織布をリン酸またはリン酸化合物を浸み込ませてから焼成することにより、炭化率が大幅に向上することができる。

さらに、本発明の炭素纖維織布は撥水性を具備することができる。この撥水性の付与は、炭素纖維織布に樹脂を塗布することにより

行なうことができる。このように樹脂を塗布することにより炭素繊維織布の強度も向上する効果がある。樹脂としては、ポリビニリデンフルオライド、ジビニルベンゼン、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン等、撥水性かつ熱可塑性を呈する樹脂であれば、使用可能である。フッ素系樹脂が撥水性が高く好ましい。

樹脂の量としては、炭素繊維織布を基準に5～60質量%の範囲内がよい。5質量%未満では十分な撥水性が付与されず、60質量%を越えると電気抵抗値やガス透過性などの特性が不所望に増大するおそれがある。

次に、本発明の炭素繊維織布の製造方法について説明する。

本発明では、セルロース質の織布に、必要に応じてリン酸もしくはリン酸化合物溶液を浸み込ませた後、非酸化性雰囲気下にて焼成することにより炭素繊維織布を製造する。

本発明の製法に使用する炭化率向上効果のあるリン酸もしくはリン酸化合物溶液としては、リン酸水溶液、リン酸アンモニウム水溶液、リン酸マグネシウム、リン酸カルシウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アルミニウム等のリン酸塩があるが、水溶性のリン酸アルミニウム水溶液が扱い易く作業上好ましい。

セルロース質繊維織布へリン酸もしくはリン酸化合物溶液を浸み込ませるには、塗工法、浸漬法等によることができる。

焼成炭化は、例えばリードハンマー社の焼成炉、あるいはアチソン炉のコークス中におけるような非酸化性雰囲気、あるいは窒素、アルゴンなどの不活性ガス中のような非酸化性雰囲気下で焼成する。

焼成温度は、燃料電池用の多孔質カーボンシートとして使用可能な強度特性を得るには、900°C以上の温度で焼成することが好ましい。

また特に、電気伝導性を勘案すると、1500°C～2300°Cで焼成することが更に好ましい。温度がより高くなると強度が落ちはじめ、ガス通過量も低下してくるため3000°C以下が好ましい。

焼成炭化後の炭素繊維織布は、樹脂粉末を充填し、熱処理することにより、強度向上、撥水性の付与を発現できる。

樹脂粉は、ディスページョン水溶液等溶液に分散された状態で本発明における炭素繊維織布に充填してよい。充填方法は、塗工法、浸漬法等いずれでもよい。

樹脂粉充填後の炭素繊維織布は、樹脂の溶融温度で加熱処理される。ここでいう溶融温度での加熱とは、粉末樹脂が温度の上昇とともに粘度の低下が起こり、織布中に均一浸透される最適な温度である。加熱温度を上げ過ぎると、樹脂の劣化、樹脂の泡立ち、等が発生し、強度向上効果が発現しない。あるいは泡立ちにより、ガス透過性が低下する。このため、樹脂の軟化点プラス約100°C以下で熱処理するのが好ましい。また、加熱温度が低すぎると樹脂の粘度が十分に低くならず、充填が不十分となる。従って、軟化点プラス50°C以上の温度での加熱が好ましい。

このようにして製造して得られる本発明の炭素繊維織布は、燃料電池用の多孔質カーボンシートのほか、触媒用シートなどとして有用である。

図2に、本発明の炭素繊維織布を固体高分子型燃料電池用のガス拡散多孔質カーボンシートとして用いる例を説明する。

図2において、固体高分子電解質からなるイオン交換膜4のアノード側には、Pt担持カーボンブラックなどからなるアノード触媒層3を介して、多孔質アノードガス拡散シート2と溝付セパレータ板1が配置される一方、カソード側にはPt担持カーボンブラックなどからなるカソード触媒層5を介して多孔質カソードガス拡散シート

6と溝付セパレータ板1が配置されている。固体高分子電解質4としてはパーカーフルオロカーボンスルфон酸などがあり、イオン交換膜は例えば50～200 μm程度の厚さである。溝付セパレータ板1は膨張黒鉛シートを成型したものや、カーボンブラック成型板などで作製され、溝1a, 1bはH₂などの燃料ガス、酸化剤ガス、反応水の流路を形成している。

この燃料電池構成において、ガス拡散シート2, 6は、触媒層3, 5と溝付セパレータ板1の間にあって、酸化還元雰囲気で化学的に安定、電子導電率が大、ガス透過性（通気性）が大、圧縮強度が大であることが要求されるため、従来より多孔質カーボンシートの利用が検討されているものである。本発明の炭素纖維織布は、上記の要求特性をすべて満たすので、このガス拡散シート用の多孔質カーボンシートとして特に有用なものである。

この固体高分子型燃料電池は100°C前後で運転されるが、本発明の炭素纖維織布は高温で運転されるリン酸型燃料電池等にも利用できる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。また、以下の実施例において諸特性の測定は下記の方法によって行なった。

厚さは、マイクロメーターにより測定した。

嵩密度は、上記厚さとノギスにより測定した寸法及び天秤により測定した重量から計算した。

圧縮強度は、サンプルを50枚積層し、0.5mm/minの荷重速度で圧縮し、最大耐荷重を測定し、その値を面積で割り、面積当たりの最大耐荷重として計算した。

貫層方向電気抵抗（貫層抵抗という。）は、サンプルを2cm角(4 cm²)に切出し、銅板に挟み4 kgf/cm²の荷重にて押し付けた状

態で 1 A/cm^2 の直流電流を銅板に流しサンプルと銅板の間の接触による電圧降下 (V) を測定した。この結果を用い、以下の式から貫層方向電気抵抗値とした。

$$\text{貫層方向電気抵抗} = \text{電圧降下 (V)} / \text{電流密度 (A/cm}^2)$$

層内方向の体積固有抵抗は標準的な四点法で測定した。

ガス透過量は、室温でサンプルの 50cm^2 の部分に 3000mL/min の空気を流し、その時の圧損 (PmmAq) から 1 時間、 1cm^2 あたりの透過量を下記式により計算し、ガス透過量とした。

配向度は、SEM観察により前記定義の $q / (p + q)$ により測定した。表 1 ~ 3 ではいずれも均一組織の平織り織布なので配向度は特定の配向成分の配向度であると共に、平均配向度である。

撥水性は、サンプルを幅 15mm 、長さ 25mm の短冊に切出し、先端 5mm を 1 分間 $15\sim20^\circ\text{C}$ の蒸留水に浸した時、水中に入った位置から上の吸い上がった位置までの水の高さを cm 単位で測定し、吸水の状態をみて撥水性の評価とした。

実施例 1 ~ 4

原料として、厚さ 0.3mm の市販の纖維太さ $20\mu\text{m}$ を用いた太さ $200\mu\text{m}$ の紡績線糸を用いた平織り綿布（以下綿布 A と呼ぶ。）及びリン酸アルミニウムを用いた例を以下に示す。

織布の糸のメートル番手は 20 番手 (20km/kg)、平織りの打込み本数は $60\text{本} \times 60\text{本} / (2.54\text{cm})^2$ であった（目付は 153g/m^2 ）。

上述の綿布 A を 400mm 角に 10 枚切断し、グリーンサンプルとした。これを 15% 濃度のリン酸アルミニウム水溶液に浸漬した後、引上げ、水切りし、これをリン酸アルミニウム 5wt\% 染み込ませた浸漬シートとした。該浸漬シートを黒鉛板に挟持し、パッキングコードに埋めて、非酸化性雰囲気中で電気炉内で 1 週間かけ 900°C にて

10枚を炭化焼成した。

更にこのうちの5枚を黒鉛板に挟持し、アチソン型の黒鉛化炉にて1800°Cに焼成した。

900°Cに焼成されたシートは、厚さ0.28mm、352mm角で、外観良好な平織りグリーンサンプルの形態を残した炭素纖維織布であった。

同様に1800°Cにて焼成されたシートは、厚さ0.26mm、348mm角で、やはり外観良好な平織りグリーンサンプルの形態を残した炭素纖維織布であった。

これら900°C焼成品、1800°C焼成品、各5枚を物性測定用サンプルとし、水洗、乾燥し、リン酸アルミニウムが熱処理後に残ったものを除去した後、物性測定を行った。

この測定を各5枚行った結果を表1の実施例1～2に示す。

リン酸アルミニウム処理をせずにグリーンサンプルそのままを前記同様に900°C、及び1800°Cにて各10枚焼成した。これにより得られた炭素纖維織布を実施例1～2と同様に、物性値測定を行った。その結果を表1の実施例3～4に示す。

表 1

	前処理	焼成温度 °C	厚さ mm	嵩密度 g/cm ³	圧縮強度 kgf/cm ²	貫層抵抗 mΩ·cm ²	ガス透过量 cc/cm ² /hr/mmAq	固有抵抗 Ωcm	配向度
実施例 1	リソ酸7% 水	900	0.28~0.29	0.42~0.43	73~78	21~23	7700~8100	0.13~0.15	1/3 以上
実施例 2	リソ酸7% 水	1800	0.26~0.26	0.44~0.44	92~97	18~20	4100~4500	0.12~0.14	1/3 以上
実施例 3	なし	900	0.23~0.23	0.28~0.29	30~35	43~48	8500~9100	0.12~0.14	1/3 以上
実施例 4	なし	1800	0.21~0.21	0.30~0.30	41~45	40~44	4500~5100	0.11~0.13	1/3 以上

実施例 5～8

次に、実施例1～4の炭素繊維織布を各4枚、テフロンディスパージョン液（ダイキン工業（株）製、FEPディスパージョン液）に浸漬し、液から引上げ、炭素繊維織布にFEP粉末を10mass%充填した。

これを黒鉛板に挟み、300°Cで30分間加熱処理した。加熱処理後、実施例1～4と同様に、圧縮強度、貫層抵抗、ガス透過量、を測定した。この結果を表2の実施例5～8に示す。

この結果から、テフロン添加により貫層抵抗、ガス透過量の性能をあまり落とすことなく、圧縮強度について向上が見られる。

実施例11～14

実施例1～4の残りの炭素繊維織布各1枚にて同様の物性測定を行った。その結果を、表2の実施例11～14に示す。この表から、テフロン添加により吸水が起こらず、撥水性の向上が見られる。

表 2

	前処理	焼成温度 °C	後処理	圧縮強度 kgf/cm ²	貫電抵抗 mΩ・cm ²	吸水高さ cm	ガス透過量 cc/cm ² /hr/mmHg	固有抵抗 Ω·cm	配向度
実施例5	リソ酸アルミ	900	テフロン処理	99～108	21～37	0	6900～7400	0.13～0.15	1/3 以上
実施例6	リソ酸アルミ	1800	テフロン処理	107～118	19～22	0	3600～4000	0.13～0.16	1/3 以上
実施例7	なし	900	テフロン処理	71～77	45～50	0	7600～8100	0.13～0.14	1/3 以上
実施例8	なし	1800	テフロン処理	78～85	41～46	0	4100～4700	0.11～0.13	1/3 以上
実施例11	リソ酸アルミ	900	なし	77	21	4	7100	0.13～0.15	1/3 以上
実施例12	リソ酸アルミ	1800	なし	95	20	3	4400	0.11～0.13	1/3 以上
実施例13	なし	900	なし	33	48	3	8900	0.12～0.14	1/3 以上
実施例14	なし	1800	なし	43	42	2	4700	0.11～0.13	1/3 以上

実施例 21～32

次に実施例 1, 2 に使用した綿布 A の糸と同じ太さの糸（糸を構成する纖維の太さも同じ）を 2 本撚った糸を平織りした同じ米坪の綿布（綿布 B と呼ぶ。目付は 325 g/m^2 である。）と綿布 A より細い、非酸化性雰囲気にて焼成したときの纖維の太さが $8 \mu\text{m}$ となる太さの糸を、撚ることなく平織りした同じ米坪の綿布（綿布 C と呼ぶ。）を実施例 1, 2 と同様に 900°C 、 1800°C にて焼成した。

焼成後、綿布 B, C 各々からの炭素纖維織布を実施例 11, 12 と同様のディスパージョン液に浸透後、同条件で加熱しテフロン処理を行った。

これと別に、綿布 B をそのまま 900°C および 1800°C で非酸化性雰囲気にて焼成したものをテフロン処理せず、そのままの炭素纖維織布とし、両者の特性を実施例 1～8 と同様の方法にて調査した。吸水高さについては、テフロン処理品のみ調べた。

これらの結果を表 3 の実施例 21～32 に示す。なお、得られた炭素纖維織布は、厚さ $0.2\text{～}0.3\text{mm}$ の外観良好なものであった。

表 3

	布種類	前処理	焼成温度 °C	後処理	圧縮強度 kgf/cm ²	貫層抵抗 mΩ・cm ²	ガス透過量 cc/cm ² /hr/mmAq	吸水高さ cm	固有抵抗 Ω cm	配向度
実施例21	綿布撚り糸	なし	900	テロ処理	105～116	22～35	5000～5400	0	0.12～0.14	1/3 以上
実施例22	綿布撚り糸	なし	1800	テロ処理	113～125	18～23	3800～4100	0	0.10～0.11	1/3 以上
実施例23	綿布細糸	なし	900	テロ処理	103～115	24～36	4500～4900	0	0.13～0.15	1/3 以上
実施例24	綿布細糸	なし	1800	テロ処理	110～121	17～22	3300～3600	0	0.12～0.14	1/3 以上
実施例25	綿布撚り糸	なし	900	なし	71～73	44～48	6000～6300	—	0.12～0.14	1/3 以上
実施例26	綿布撚り糸	なし	1800	なし	87～90	39～43	4400～4800	—	0.10～0.11	1/3 以上
実施例27	綿布細糸	なし	900	なし	70～73	40～44	5800～6100	—	0.12～0.13	1/3 以上
実施例28	綿布細糸	なし	1800	なし	80～85	38～41	4200～4400	—	0.11～0.12	1/3 以上
実施例29	綿布撚り糸	なし	2200	なし	82～88	18～25	2800～3200	—	0.11～0.11	1/3 以上
実施例30	綿布撚り糸	なし	2600	なし	70～76	15～22	2900～3500	—	0.09～0.09	1/3 以上
実施例31	綿布撚り糸	なし	2200	テロ処理	110～125	23～29	2700～3300	0	0.12～0.13	1/3 以上
実施例32	綿布撚り糸	なし	2600	テロ処理	105～118	17～26	2800～3400	0	0.10～0.11	1/3 以上

これらの結果、得られた炭素纖維織布は、同様に優れた特性の炭素纖維織布であり、糸を撚り糸又は細糸にして織った綿布を非酸化性雰囲気中、所定温度にて焼成した場合も、同様の特性が得られ、また特にテフロン処理を行うことにより、撥水性を持つとともに、強度特性はより向上することがわかる。

産業上の利用分野

本発明による炭素纖維織布は、安価で入手し易い市販のセルロース質纖維織布を原料とし、大量生産可能な低成本製法により得ることができ、また原料織布の形状を保った状態で炭素纖維織布が得られるため、ハンドリングし易く、カーボンシート材料の使用が必要なアルカリ型、リン酸型、固体高分子型等の燃料電池用のガス拡散多孔質カーボンシート、触媒用シート等として有用である。

請 求 の 範 囲

1. セルロース質の織布を焼成して得られ、かつ $0.05\sim0.4\text{ mm}$ の範囲内の厚さ、 $0.2\Omega\text{ cm}$ 以上の沿層方向の体積固有抵抗、 $1500\text{ cc/cm}^2/\text{ hr/mmAq}$ 以上のガス透過量を有することを特徴とする炭素纖維織布。
2. 圧縮強度が 70 kgf/cm^2 以上である請求項 1 記載の炭素纖維織布。
3. 4 kgf/cm^2 の荷重下で銅板で挟んで銅板間で測定された織布の厚さ方向の電気抵抗が $50\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下である請求項 1 記載の炭素纖維織布。
4. 炭素纖維織布の明細書中に定義した配向度が $4/9$ 以上の配向成分を含む請求項 1 記載の炭素纖維織布。
5. 炭素纖維織布の明細書に定義した配向度の平均が $1/3$ 以上である請求項 1 記載の炭素纖維織布。
6. 平織りである請求項 1 記載の炭素纖維織布。
7. 摰水性を有する請求項 1 記載の炭素纖維織布。
8. 請求項 1 記載の炭素纖維織布からなる固体高分子型燃料電池用ガス拡散多孔質カーボンシート。
9. セルロース質の織布を非酸化性雰囲気中で焼成することを特徴とする炭素纖維織布を製造する方法。
10. 前記セルロース質織布にリン酸又はリン酸化合物溶液が浸み込まれられている請求項 9 記載の炭素纖維織布の製造方法。
11. 焼成温度が $900\sim3000^\circ\text{C}$ の範囲内である請求項 9 記載の炭素纖維織布の製造方法。
12. 焼成後の炭素纖維織布に摰水性樹脂を塗布することを含む請求項 9 記載の炭素纖維織布の製造方法。

Fig.1B

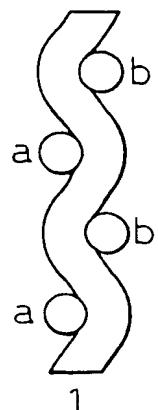


Fig.1A

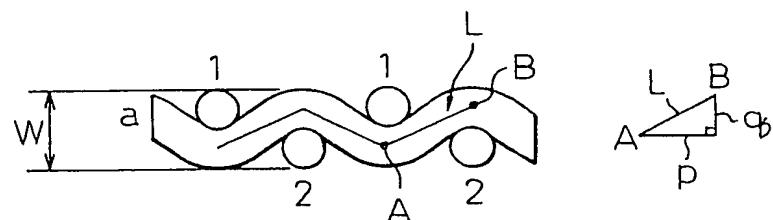
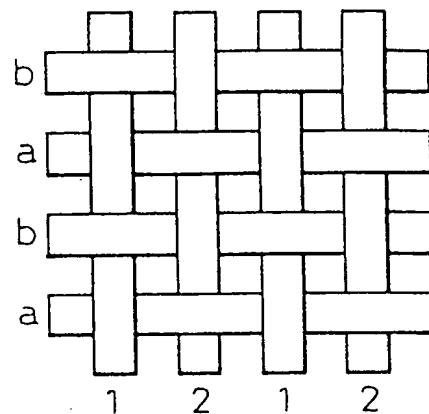
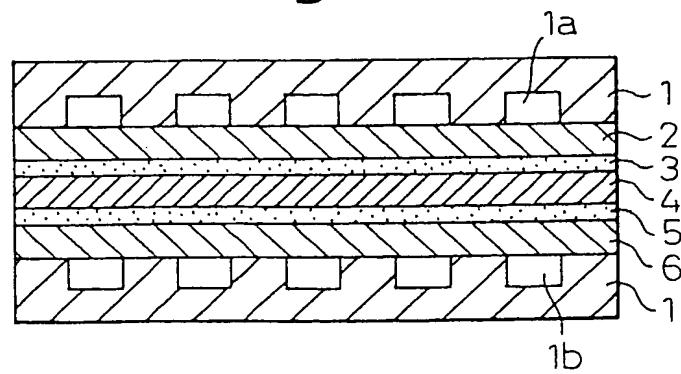


Fig.1C

Fig.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00875

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ D03D15/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ D03D15/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 4723959, A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 09 February, 1988 (09.02.88), Full text, & JP, 63-14092, B	1-12
A	JP, 59-144625, A (Oji Paper Co., Ltd.), 18 August, 1984 (18.08.84), Full text, (Family: none)	1-12

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 May, 2000 (15.05.00)Date of mailing of the international search report
23.05.00Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' D03D15/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl' D03D15/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	U.S., 4723959, A (Nitto Boseki Co., Ltd.), 9. 2月. 19 88 (09. 02. 88)、全文献 & J.P., 63-14092, B	1-12
A	J.P., 59-144625, A (王子製紙株式会社) 18. 8 月. 1984 (18. 08. 84)、全文献 (ファミリーなし)	1-12

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理
論の理解のために引用するもの「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 05. 00

国際調査報告の発送日

23.05.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

真々田 忠 博

印

4 S 8216

電話番号 03-3581-1101 内線 3472